

УДК 630.233

Маг. Д.О. Антонов  
Рук. Л.С. Молочников  
УГЛТУ, Екатеринбург

## ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШЕННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2$

Кислотность среды оказывает большое влияние на каталитические процессы, но pH внешнего раствора и pH внутри пор катализатора могут сильно различаться. Эти отличия могут быть вызваны собственным зарядом поверхности твердого тела и свойствами воды вблизи поверхности. Изучение изменения кислотности среды вблизи поверхности позволяет качественно оценить заряд данной поверхности.

Методика синтеза образцов, основанная на использовании аммиачных растворов, описана ранее\*. В данной работе с целью изучения кислотности среды вблизи поверхности индивидуальных и смешанных ксерогелей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  50 % нами был использован в качестве зонда pH-чувствительный нитроксильный радикал (R), который способен давать отличные друг от друга ЭПР-спектры в протонированной и депротонированной формах. Радикал R – 4-диметиламин-2-этил-5,5-диметил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил способен протонироваться по атомам азота имидазольного кольца ( $\text{pK}_{a1}$  в области pH 5) и пиридина ( $\text{pK}_{a2}$ ). Поэтому он может рассматриваться как двухосновная кислота.

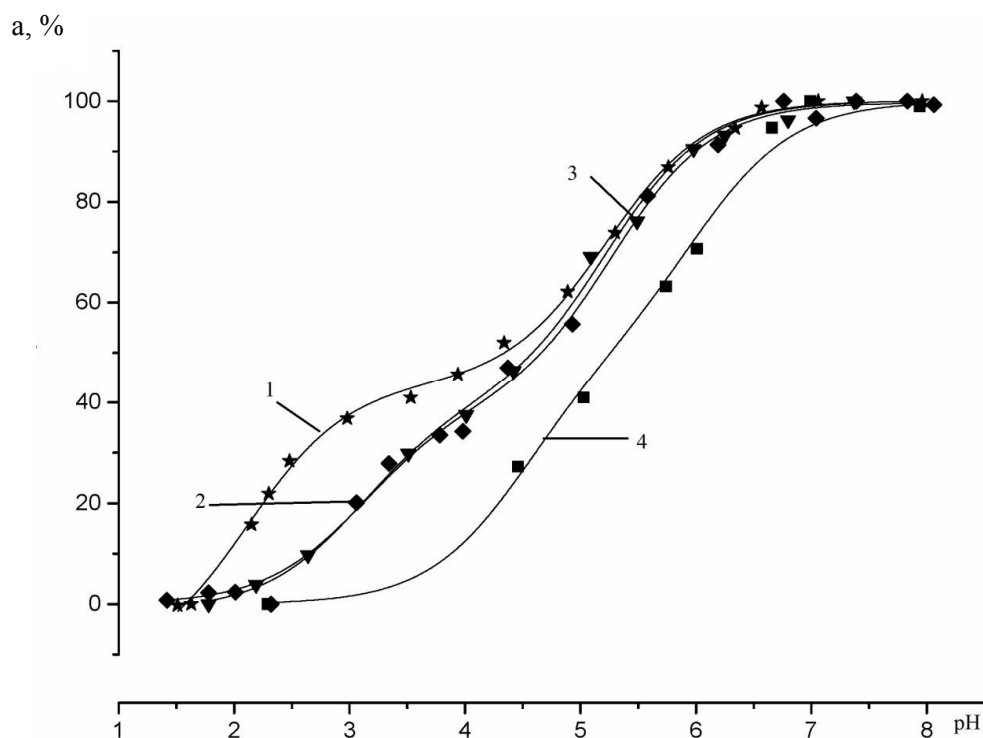
Образцы замачивались водным раствором нитроксильного радикала с ионной силой 0,1 (создаваемой KCl) и выдерживались в течение суток для установления динамического равновесия: внешний раствор – раствор внутри твердофазной композиции. Далее образцы переносились в специальные ампулы для снятия спектров ЭПР. После регистрации спектра изменяли pH раствора радикала с исследуемым образцом путем добавления к нему 0,1н раствора NaOH или HCl и вновь проводили регистрацию ЭПР-спектров. Таким образом, pH внешнего раствора варьировался от 1,5 до 8 единиц pH. По результатам исследования строились кривые титрования (см. рисунок) в координатах:  $\alpha$  (константа сверхтонкого взаимодействия) в процентах от pH внешнего раствора. Для оценки изменения кислотности среды вблизи поверхности образца нами были рассчитаны и константы диссоциации функциональных групп использованного радикала внутри

---

\* Синтез Cu(II)-содержащих бинарных ксерогелей  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  гидролизом смеси тетрабутоксититана, тетраэтоксисилана и хлорида меди(II) в водно-аммиачной атмосфере / А.Б. Шишмаков, Л.С. Молочников, Д.О. Антонов и др. // Журн. прикл. химии. Т. 86. 2013. № 3. С. 321 - 327.

пор ксерогелей. Константы диссоциации численно показывают, при каком рН происходит переход половины молекул радикала в полностью протонированную и депротонированную формы. Следовательно, разница констант диссоциации радикала в растворе и в образце количественно отражает различие кислотности среды в растворе и вблизи поверхности исследуемого образца.

Для расчетов констант диссоциации функциональных групп использованного радикала экспериментальные точки зависимости константы  $a$  от рН описывались с помощью уравнения Гендерсона – Гассельбаха для двухосновной кислоты.



Кривые титрования: 1 – ГР; 2 – SiO<sub>2</sub>; 3 – TiO<sub>2</sub>; 4 – TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> 50 %

Как видно из рисунка, все кривые титрования образцов в верхней части графика сближаются с кривой титрования нитроксильного радикала (НР) в водном растворе, называемой градуировочной (ГР). Мы объяснили это присутствием в образцах аммиака, который «подзаряжает» поверхность диоксида при высоких рН, а при низких он, аммиак, переходит в раствор в виде NH<sub>4</sub>Cl. Эта теория также подтверждается наличием гистерезиса при титровании образца TiO<sub>2</sub> в разных направлениях. Если изначально образец находился в щелочной среде, и титрование проводилось кислотой, как показано на рисунке (кривая 3), то мы видим, что при рН внешнего раствора выше 4 кривая 3 сближается с кривой ГР. В то время как образец, титруемый щелочью, равноудален от ГР (кривая титрования

TiO<sub>2</sub> при движении из кислой в щелочную среду на рисунке не показана) и для него характерна более высокая константа диссоциации,  $pK_1=5,85\pm0,04$ . При pH ниже 4 кривые сливаются и характеризуются одинаковой константой диссоциации.

Кривые для чистых ксерогелей SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> (кривые 2 и 3) практически полностью накладываются друг на друга и характеризуются одинаковыми константами диссоциации. Это позволяет сделать вывод об одинаковом заряде поверхностей диоксидов титана и кремния. Тогда как кривая титрования смешенного ксерогеля TiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> с содержанием TiO<sub>2</sub> 50 мол. % сильно смещена вправо и характеризуется высокими значениями констант диссоциации. Это говорит о том, что поверхность смешенного образца заряжена наиболее отрицательно. Возможно, такое резкое изменение заряда поверхности бинарного образца обусловлено наличием смешенной Ti-O-Si-фазой.

Рассчитанные константы диссоциации для построенных кривых титрования приведены в таблице.

Константы диссоциации функциональных групп R в растворе и внутри пор ксерогелей

Образец	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
R	$5,22\pm0,03$	$2,12\pm0,05$
SiO <sub>2</sub>	$5,28\pm0,08$	$3,12\pm0,11$
TiO <sub>2</sub>	$5,22\pm0,06$	$3,1\pm0,16$
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	$6,03\pm0,07$	$4,48\pm0,09$

Результаты проделанной работы позволяют заключить, что наличие в образцах смешенной Ti-O-Si-фазы способствует резкому понижению кислотности среды вблизи поверхности.

УДК 674.81

Студ. Л.С. Берсенёва, Н.Н. Гузаирова, А.А. Ивашура  
Рук. А.В. Артёмов, А.В. Савиновских, В.Г. Бурындин  
УГЛТУ, Екатеринбург

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ТАРЫ

Огромная масса полимерных изделий, применяемых в производстве и в быту в качестве упаковочных, конструкционных и других видов полимерных материалов, после использования должна утилизироваться без нанесения ущерба окружающей среде. Однако, несмотря на всю экономическую